

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月29日

REC'D 20 JUN 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-093681

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-093681]

出 願 人
Applicant(s):

三洋化成工業株式会社

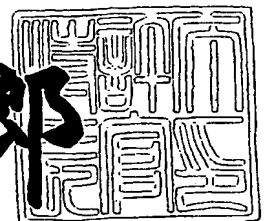
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3041405

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5602

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10M153/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業
株式会社内

【氏名】 由岐 剛

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業
株式会社内

【氏名】 西田 稔

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

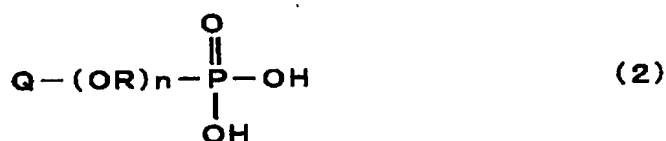
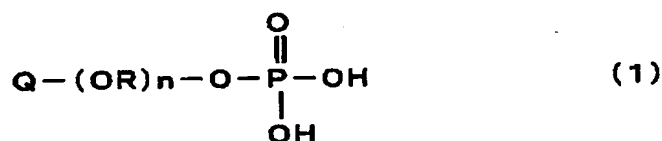
【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油添加剤および潤滑油組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示されるリン酸エステル、下記一般式（2）で示されるホスホン酸、それらのエステルおよびそれらの塩からなる群から選ばれる 1 種以上の単量体（a）を必須構成単量体としてなるビニル重合体（A）からなる潤滑油添加剤。

【化 1】



〔式中、Q は炭素数 2 ～ 12 のラジカル重合性アルケニル基または（メタ）アクリロイル基、R は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基、n は 0 ～ 50 の整数である。〕

【請求項 2】 （A）がさらに他のビニル単量体（b）を必須構成単量体としてなる請求項 1 記載の潤滑油添加剤。

【請求項 3】 （b）が（メタ）アクリル酸エステル（b1）である請求項 2 記載の潤滑油添加剤。

【請求項 4】 （a）が、（A）の重量に基づいて 0.01 ～ 30 重量% 含有してなる請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の潤滑油添加剤。

【請求項 5】 （A）の重量平均分子量が 3,000 ～ 500,000 である請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の潤滑油添加剤。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の潤滑油添加剤、並びに希釈剤および／または他の添加剤からなる潤滑油添加剤組成物。

【請求項 7】 他の添加剤の少なくとも 1 種が、（a）を含まない単量体から構成され、かつ（b）を必須構成単量体としてなる重合体（B）である請求項

6 記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれか記載の潤滑油添加剤を潤滑油組成物の重量に基づいて 0.03～30 重量%含有する潤滑油組成物。

【請求項 9】 基油の 100℃の動粘度が $1\sim 6\text{ mm}^2/\text{s}$ 、かつ曇点が -5°C 以下である請求項 8 記載の潤滑油組成物。

【請求項 10】 摩擦調整剤として使用される請求項 1～5 のいずれか記載の潤滑油添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油添加剤および潤滑油組成物に関する。詳しくは、摩擦調整効果に優れた潤滑油添加剤およびそれを含む潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護の気運が高まり、自動車の省燃費性がより一層要求されてきている。そのために、潤滑油に求められる性能もより高度なもととなっており、特にクラッチ間や金属間の摩擦係数を調整する性能が求められている。

摩擦調整剤として使用される潤滑油添加剤としては、従来、オレイルアミン、ジエタノールアミンの脂肪酸アミド、あるいは脂肪酸エステル（特公昭 61-21517 号公報）などが知られている。これらは、変速時の摩擦によるショックを軽減することができるが、一方で、摩擦係数低下によりエンジンからのトルク伝達を低下させ燃費悪化を招くという問題点が指摘されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従って、変速時のショックを軽減するのみでなく、エンジンからのトルク伝達を低下させないように、摩擦係数の低下が少ない潤滑油添加剤を得ることが課題であった。

【0004】

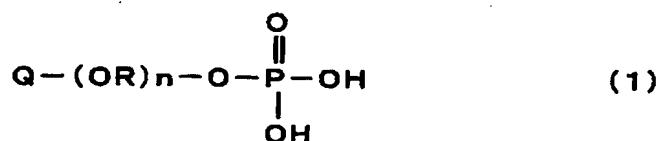
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、従来よりも摩擦調整効果に優れた潤滑油添加剤を見だし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、下記一般式（１）で示されるリン酸エステル、下記一般式（２）で示されるホスホン酸、それらのエステルおよびそれらの塩からなる群から選ばれる１種以上の単量体（ａ）を必須構成単量体としてなるビニル重合体（Ａ）からなる潤滑油添加剤、該添加剤を含む潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物である。

【０００５】

【化２】



【０００６】

式中、Ｑは炭素数２～１２のラジカル重合性アルケニル基または（メタ）アクリロイル基、Ｒは炭素数２～４のアルキレン基、ｎは０～５０の整数である。

【０００７】

【発明の実施の形態】

一般式（１）および（２）において、Ｑは、ラジカル重合性アルケニル基、もしくは（メタ）アクリロイル基である。本発明におけるラジカル重合性アルケニル基とは、公知のラジカル重合（単独重合もしくは共重合）反応条件において単量体（ａ）が重合するようなアルケニル基であり、好ましくは炭素数２～１２のアルケニル基であり、具体的にはビニル基、アリル基、メタリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、オクテニル基およびウンデセニル基などが挙げられ、さらに好ましくはビニル基およびアリル基である。

Ｑのうち、好ましいのは（メタ）アクリロイル基である。

また、Rは、炭素数1～12のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-ヘキシレン基、1, 6-ヘキシレン基および1, 2-ドデシレン基などが挙げられ、好ましくはエチレン基、1, 2-プロピレン基および1, 2-ブチレン基である。nは0～50の整数、好ましくは0～20の整数、さらに好ましくは0～4の整数、特に好ましくは0または1である。また、nの平均値は0～20、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。

nが2以上の場合のRは1種でも2種以上の併用でもよく、(OR)_n部分はランダム付加でもブロック付加でもよい。

【0008】

一般式(1)で示されるリン酸エステルもしくは一般式(2)で示されるホスホン酸は、それらのエステルまたはそれらの塩であってもよい。エステルは炭素数1～24のアルキル基から構成されるアルキルエステル、または一般式-(R' O)_m-Xで表される基[R'は炭素数2～4のアルキレン基、Xは水素原子、炭素数1～24のアルキル基、もしくは(メタ)アクリロイル基、mは1～20の整数]から構成されるエステルであり、モノエステル、ジエステル、およびこれらの混合物が含まれる。また塩としては、リン酸エステルもしくはホスホン酸の酸性水素原子の1個が塩になっているもの、および2個が塩になっているものが含まれ、さらに上記のモノエステルにおける残りの1個の酸性水素原子が塩になっているものも含まれる。

【0009】

アルキルエステルを構成するアルキル基としては、炭素数1～24のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、n-またはiso-プロピル基、n-、iso-、sec-またはtert-ブチル基、n-、iso-、sec-またはネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、n-またはiso-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-またはiso-ノニル基、n-またはiso-デシル基、n-またはiso-ドデシル基、n-またはiso-トリデシル基、n-またはiso-テトラデシル基、n-またはiso-ペンタデシル基、n-

または *i s o*-ヘキサデシル基、*n*-または *i s o*-オクタデシル基、エイコシル基、ならびにドコシル基などが含まれる。

これらのうち好ましいのは炭素数 1~4 のアルキル基、さらに好ましくはメチル基およびエチル基である。また、ジエステルの場合の 2 個のアルキル基は同一でも異なっているもよい。

【0010】

上記一般式 $-(R' O)_m-X$ で表される基から構成されるエステルとしては、 R' として前述のアルキレン基を有し、 X として水素原子または前述のアルキル基を有し、 m が 0~20 の整数でその平均が 0~10 である (ポリ) オキシアルキレン鎖から構成されるエステルが挙げられる。

【0011】

塩を構成するカチオンとしては、アルカリ金属 (例えばナトリウム、カリウム、リチウムなど) カチオン、アルカリ土類金属 (例えばカルシウム、マグネシウム、バリウムなど) カチオン、有機アミンカチオン (例えば脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環アミンもしくはアルカノールアミン又はこれらの AO 付加物など) および第 4 級アンモニウムカチオン (例えばアルキル基の炭素数が 1~12 のテトラアルキルアンモニウムカチオン、シクロアルキル基の炭素数が 4~12 およびアルキル基の炭素数が 1~6 のシクロアルキルジアルキルアンモニウムカチオン、ヒドロキシアルキル基の炭素数 2~8 およびアルキル基の炭素数が 1~6 のトリヒドロキシアルキルアルキルアンモニウムカチオンなど) が挙げられる。

【0012】

本発明における単量体 (a) のうち、好ましいものは一般式 (1) で示されるリン酸エステルおよび一般式 (2) で示されるホスホン酸、およびそれらのエステルであり、さらに好ましいのは一般式 (1) で示されるリン酸エステルである。

【0013】

単量体 (a) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(a1) ; 一般式 (1) で示されるリン酸エステル

例えば、リン酸モノアルケニルエステル（炭素数2～12）〔リン酸ビニル、リン酸アリル、リン酸プロペニル、リン酸イソプロペニル、リン酸ブテニル、リン酸ペンテニル、リン酸オクテニル、リン酸デセニル、リン酸ドデセニルなど〕、（メタ）アクリロイロキシアルキル（炭素数1～12）リン酸エステル〔（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、（メタ）アクリロイロキシイソプロピルホスフェートなど〕、ポリ（ $n=2\sim 20$ ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレートエステルのリン酸エステルなどが挙げられる。

【0014】

（a2）；（a1）のアルキルエステル

例えば、リン酸ビニルモノアルキル（炭素数1～24）エステル〔リン酸ビニルモノメチルエステル、リン酸ビニルモノエチルエステルなど〕、リン酸ビニルジアルキル（炭素数1～24）エステル〔リン酸ビニルジメチルエステル、リン酸ビニルジエチルエステルなど〕、（メタ）アクリロイロキシアルキル（炭素数1～12）リン酸エステルのアルキル（炭素数1～24）エステル〔（メタ）アクリロイロキシアルキル（炭素数1～12）リン酸エステルのモノメチルエステルなど〕などが挙げられる。

【0015】

（a3）； $-(R' O)_n-X$ で表される基から構成される（a1）のエステル

例えば、リン酸ビニルモノ（メトキシエチル）エステル、リン酸ビニルジ（メトキシエチル）エステル、リン酸ビニルモノ（2-ヒドロキシエチル）エステル、リン酸ビニルモノ（2-ヒドロキシエチル）エステル、（メタ）アクリロイロキシエチルリン酸エステルのモノメトキシエチルエステル、（メタ）アクリロイロキシエチルリン酸エステルのモノ2-ヒドロキシエチルエステルなどが挙げられる。

【0016】

（a4）；一般式（2）で示されるホスホン酸

例えば、アルケニル（炭素数2～12）ホスホン酸〔ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、オクテニルホスホン酸など〕、（メタ）アクリロイルオキシアルキル（炭素数1～6）ホスホン酸〔アクリロイルオキシエチルホスホン酸など〕

などが挙げられる。

【0017】

(a5) ; (a4) のアルキルエステル

例えば、(メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数2～6) ホスホン酸モノアルキル (炭素数1～24) エステルなどが挙げられる。

【0018】

本発明において(A)は、(a)の単独重合体、および(a)と他のビニル単量体(b)の共重合体が含まれる。基油への溶解性の観点から好ましくは共重合体であり、共重合体を構成する(b)としては例えば下記のもの挙げられる。なお、(b)は1種でも2種以上の併用でもよい。

【0019】

(b1) ; (メタ) アクリル酸エステル

(メタ) アクリル酸アルキルエステル(b1-1)、(メタ) アクリル酸アルケニルエステル(b1-2)、(ポリ) アルキレングリコールまたはそのモノアルキルエーテルのモノ(メタ) アクリル酸エステル(b1-3)などが挙げられる。

【0020】

(b1-1) ; (メタ) アクリル酸アルキルエステル

(メタ) アクリル酸アルキルエステルのアルキル基としては炭素数1～30の直鎖、または分岐のアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数1～24のアルキル基である。(メタ) アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸テトラデシル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル、(メタ) アクリル酸エイコシル、(メタ) アクリル酸2-デシルテトラデシルおよび(メタ) アクリル酸テトラコシルなどが挙げられる。

【0021】

(b 1-2) ; (メタ) アクリル酸アルケニルエステル

アルケニル基としては、炭素数 1 ~ 30 の直鎖または分岐のアルケニル基が含まれる。例えば、(メタ) アクリル酸ブテニルエステル、(メタ) アクリル酸オクテニルエステル、(メタ) アクリル酸デセニルエステル、(メタ) アクリル酸ドデセニルエステル、(メタ) アクリル酸オレイルエステルなどが挙げられる。

【0022】

(b 1-3) ; (ポリ) アルキレングリコールもしくはそのモノアルキルエーテルのモノ (メタ) アクリル酸エステル

(ポリ) アルキレングリコールを構成するアルキレン基としては、炭素数が 2 ~ 20 のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-ブチレン基、イソブチレン基、スチレン基、 α -メチルスチレン基、1, 1-ジフェニルエチレン基、シクロヘキシレン基およびペンタメチレン基などが挙げられる。好ましくは、炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基である。またモノアルキルエーテルを構成するアルキル基としては炭素数が 1 ~ 20 の直鎖または分岐アルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基であり、前述のアルキル基が挙げられる。(ポリ) アルキレングリコールにおけるアルキレングリコールの単位の数は好ましくは 1 ~ 50、さらに好ましくは 1 ~ 20 である。(ポリ) アルキレングリコール、もしくはそのモノアルキルエーテルのモノ (メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、ポリエチレングリコール (エチレングリコールの単位数 9) モノメタクリレート、ポリエチレングリコール (エチレングリコールの単位数 18) モノメタクリレート、ポリプロピレングリコール (プロピレングリコールの単位数 3) モノメタクリレート、ポリエチレングリコール (エチレングリコールの単位数 6) モノメチルエーテルモノメタクリレート、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルモノメタクリレート、ポリプロピレングリコール (プロピレングリコールの単位数 3) モノブチルエーテルモノメタクリレートなどが挙げられる。

【0023】

(b 2) ; (メタ) アクリル酸以外の不飽和カルボン酸のエステル

(メタ) アクリル酸以外の不飽和モノカルボン酸 [クロトン酸など] の炭素数

1～30のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキルエステル、ならびに不飽和ジカルボン酸〔マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など〕の炭素数1～24のアルキルジエステル〔マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチルなど〕が挙げられる。

【0024】

(b3) ; 脂肪族ビニル系炭化水素

例えば、炭素数3～30のアルケン〔プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1, 1-ヘキセン、ジイソブチレン、1-オクテン、1-ドデセン、1-オクタデセンおよびその他の α -オレフィンなど〕、炭素数4～18のアルカジエン〔好ましくは炭素数4～5のブタジエン、イソプレン、その他1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエンおよび1, 7-オクタジエンなど〕などが挙げられる。

【0025】

(b4) ; アルキルアルケニルエーテル

炭素数1～30の直鎖または分岐アルキル基を有するアルキルビニルエーテル、アルキル(メタ)アリルエーテル、アルキルプロペニルエーテルおよびアルキルイソプロペニルエーテルなどが挙げられ、好ましくは炭素数1～24のアルキル基である。具体的には、アルキルビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテルなど、アルキル(メタ)アリルエーテルとしては、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、*n*-ブチルアリルエーテルなどが挙げられる。

これらのうちで好ましいものは、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルアリルエーテルおよびエチルアリルエーテルである。

【0026】

(b4) ; 脂肪酸ビニルエステル

脂肪酸としては、炭素数1～30の直鎖状または分岐状の脂肪酸が挙げられ、飽和または不飽和のいずれであってもよい。また、直鎖状と分岐状など2種以上の併用であってもよい。好ましくは炭素数1～24のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数1～18のアルキル基である。具体的には、酢酸ビニル、ブ

ロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、ヘプタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルおよびn-オクタン酸ビニル、オレイン酸ビニル、リノール酸ビニル、リノレン酸ビニルなどが挙げられる。

【0027】

(b5) ; ビニルケトン類

炭素数1~8のアルキルもしくはアリーのビニルケトン〔メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなど〕が挙げられる。

【0028】

(b6) ; 脂肪族炭化水素系ビニル単量体

オレフィン系単量体、例えば、炭素数2~20のアルケン〔エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど〕、および炭素数4~12のアルカジエン〔ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエンなど〕などが挙げられる。

【0029】

(b7) ; 脂環基(炭素数5~24)含有ビニルモノマー

例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン、ピネン、リモネン、インデン、シクロアルキルカルボン酸ビニルエステル〔シクロヘキサン酸ビニル、シクロオクタン酸ビニル、デカヒドロナフチル酸ビニルなど〕、シクロアルキルカルボン酸プロペニルエステル〔ビスシクロペンチル酸プロペニルなど〕、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル〔(メタ)アクリル酸シクロヘキシルおよび(メタ)アクリル酸デカヒドロナフチルなど〕、(メタ)アクリル酸シクロアルキルアルキルエステル〔(メタ)アクリル酸シクロヘキシルエチルなど〕、シクロヘキシル(メタ)アクリル酸メチル、シクロヘプチル(メタ)アクリル酸エチルなどが挙げられる。

【0030】

(b8) ; 芳香族ビニル系炭化水素

例えば、スチレン、その他置換スチレン(置換基の炭素数1~18)〔アルキル置換スチレン(好ましくは α -メチルスチレン、ビニルトルエン、その他2,

4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレンなど)、シクロアルキル置換スチレン(シクロヘキシルスチレンなど)、アリール置換スチレン(フェニルスチレンなど)、アラルキル置換スチレン(ベンジルスチレンなど)、アシル基置換スチレン(アセトキシスチレンなど)、フェノキシ基置換スチレン(フェノキシスチレンなど)など]、ジビニル置換芳香族炭化水素[好ましくはジビニルベンゼン、その他ジビニルトルエンおよびジビニルキシレンなど]、ビニルナフタレンなどが挙げられる。

【0031】

(b9) ; 窒素原子含有単量体

(b9-1) ; アミド基含有ビニル単量体

非置換もしくはモノアルキル(炭素数1~4)置換(メタ)アクリルアミド、[(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-*i*-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-*n*-および*i*-ブチル(メタ)アクリルアミドなど]、ジアルキル(炭素数1~4)置換(メタ)アクリルアミド[N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジ*n*-ブチル(メタ)アクリルアミド]、N-ビニルカルボン酸アミド[N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-*n*-および*i*-プロピオニルアミド、N-ビニルヒドロキシアセトアミド]などが挙げられる。

【0032】

(b9-2) ; ニトリル基含有単量体

例えば、(メタ)アクリロニトリルおよびシアノスチレンなどが挙げられる。

【0033】

(b9-3) ; ニトロ基含有単量体

例えば、4-ニトロスチレンなどが挙げられる。

【0034】

(b10) ; ヒドロキシル基含有ビニル単量体

例えば、芳香族ビニル単量体[p-ヒドロキシスチレンなど]、ビニルアルコール(酢酸ビニル単位の加水分解により形成される)、炭素数3~12のアルケ

ノール〔（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール、1-ウンデセノールなど〕、炭素数4～12のアルケンジオール〔1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオールなど〕、ヒドロキシアルキル（炭素数1～6）アルケニル（炭素数3～10）エーテル〔2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど〕などが挙げられる。

【0035】

（b11）；ハロゲン含有ビニル単量体

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、塩化（メタ）アリル、ハロゲン化スチレン（モノおよびジクロルスチレン、テトラフルオロスチレンおよび塩化アリルなど）などが挙げられる。

【0036】

（b12）；アニオン性単量体

（b12-1）；カルボキシル基含有ビニル単量体

モノカルボン酸基含有ビニル単量体、例えば、不飽和モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、 α -メチル（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など〕、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数1～8）エステル〔マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなど〕など；ジカルボン酸基含有ビニル単量体、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびアコニット酸などが挙げられる。

【0037】

（b12-2）；スルホン酸基含有ビニル単量体

炭素数2～6のアルケンスルホン酸〔ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸など〕、炭素数6～12の芳香族ビニル基含有スルホン酸〔 α -メチルスチレンスルホン酸など〕、スルホン酸基含有（メタ）アクリルエステル系単量体〔スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸など〕、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系単量体〔2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕、スルホン酸基と水酸基を含有するビニル単量体〔3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキ

シプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシシプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシシプロパンスルホン酸など]、アルキル(炭素数3~18)アリルスルホコハク酸エステル[ドデシルアリルスルホコハク酸エステルなど]などが挙げられる。

【0038】

(b)のうち、好ましくは(b1)、(b2)、(b7)、(b8)、(b9)およびそれら2種以上の併用であり、さらに好ましくは(b1-1)、(b1-2)、(b2)およびそれら2種以上の併用であり、特に好ましくは(b1-1)およびそれら2種以上の併用である。

(b1-1)のうちの2種以上の併用の場合の好ましい組み合わせは、炭素数8~24、さらに好ましくは炭素数12~24の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種以上(b1-1-1)、および炭素数1~4の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種以上(b1-1-2) [(b1-1-2)のうち特に好ましくは(メタ)アクリル酸メチルエステル(MMA)]との組み合わせである。

併用の場合の比率(b1-1-1)/(b1-1-2)は、好ましくは50/50~98/2重量比、さらに好ましくは65/35~90/10重量比である。

【0039】

(A)が、(b)から誘導される単位を含む場合の、(A)の重量に基づく(a)から誘導される単位の割合は、好ましくは0.1~50重量%(以下において特に限定しない限り%は重量%を表す)、さらに好ましくは0.01~30%、特に好ましくは0.5~15%である。(a)から誘導される単位が0.1%以上であれば摩擦調整効果に優れている点で好ましく、50%以下であれば基油への溶解性に優れている点で好ましい。

【0040】

(A)の重量平均分子量は、好ましくは3,000~500,000、さらに好ましくは5,000~300,000、特に好ましくは8,000~100,000である。ここで重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ

ー (GPC) によりポリスチレン換算分子量として測定されたものであり、以下 Mw と略記する。

【0041】

(A) の具体例としては、例えば、

(1) 2-メタクリロイロキシエチルホスフェート 3% / メタクリル酸テトラデシル 30% / メタクリル酸ドデシル 50% / メタクリル酸メチル 17% からなる共重合体、

(2) 2-メタクリロイロキシエチルホスフェート 3% / メタクリル酸ヘキサデシル 20% / メタクリル酸テトラデシル 25% / メタクリル酸ドデシル 36% / メタクリル酸メチル 16% からなる共重合体、

(3) 2-メタクリロイロキシエチルホスフェート 3% / メタクリル酸ヘキサデシル 20% / メタクリル酸シクロヘキシル 25% / メタクリル酸ドデシル 36% / メタクリル酸メチル 16% からなる共重合体、

などが挙げられる。

【0042】

(A) を製造する方法は、従来から知られているラジカル重合方法でよく、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法、噴霧重合法等が挙げられる。これらのうち、好ましくは溶液重合法であり、通常、溶剤中で、開始剤存在下で (a)、必要によりさらに (b) をラジカル重合することにより製造できる。溶剤としては、例えば高沸点溶剤として溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよび / または水素化分解による高粘度指数油、炭化水素系合成油 (ポリ α -オレフィン系合成潤滑油など)、エステル系合成油、ナフテン油等が挙げられる。有機溶剤としては、例えば炭化水素系溶剤 (ペンタン、ヘキサン等)、芳香族系溶剤 (トルエン、キシレン等)、アルコール系溶媒 (イソプロピルアルコール、オクタノール、ブタノール等)、ケトン系溶媒 (メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等)、アミド系溶媒 (N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等)、スルホキシド系溶媒 (ジメチルスルホキシド等)、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤、有

機ハロゲン化合物開始剤からなる群より選ばれる開始剤である。

アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩(例えば塩酸塩など)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミドなどが挙げられる。

過酸化物系開始剤としては無機過酸化物[例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど]、有機過酸化物[例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、ラウリルパーオキシドなど]が挙げられる。

レドックス系触媒としては、アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩(例えば、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウムなど)、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、有機過酸化物など酸化剤との組合せよりなるものなどが挙げられる。

また、重合には連鎖移動剤を添加してもよく、例えばメルカプタン類(*n*-ラウリルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノールなど)、チオカルボン酸類(チオグリコール酸、チオリンゴ酸など)、2級アルコール類(イソプロパノールなど)、アミン類(ジブチルアミンなど)、次亜リン酸塩類(次亜リン酸ナトリウムなど)などが挙げられる。

【0043】

重合制御の方法は、断熱重合法、温度制御重合法が挙げられる。反応温度とし

ては、好ましくは30～140℃、さらに好ましくは50～130℃、特に好ましくは70～120℃である。また、熱による重合開始の方法の他に、放射線、電子線、紫外線などを照射して重合を開始させる方法を採用することもできる。好ましいものは温度制御した溶液重合法である。

さらに、共重合としては、ランダム付加重合または交互共重合のいずれでもよく、またグラフト共重合またはブロック共重合のいずれでもよい。

【0044】

本発明における潤滑油添加剤組成物は、本発明の潤滑油添加剤、ならびに希釈剤および／または他の添加剤からなるものである。

【0045】

希釈剤で溶解・希釈することにより基油への溶解が容易になる点で好ましい。希釈剤としては、後述の基油と同様のもの、および前述の(A)の製造法において挙げた溶剤と同様のものが使用でき、(A)の重合工程で使用した溶剤を除去せずにそのまま残しておいてもよい。希釈剤としては、好ましくは溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよび／または水素化分解による粘度指数100～160の高粘度指数油、炭化水素系合成油（ポリ α -オレフィン系合成潤滑油など）、エステル系合成油、ナフテン油である。

(A)からなる潤滑油添加剤が希釈剤に溶解しにくい場合は、加熱（好ましくは40～150℃）して溶解することが好ましい。

希釈剤を使用する場合の潤滑油添加剤組成物中の(A)の濃度は好ましくは1%以上、さらに好ましくは10～90%、特に好ましくは30～80%である。

【0046】

潤滑油添加剤組成物中の他の添加剤としては、前述の(a)から誘導される単位を含まず、前述の(b)から誘導される単位を含む重合体(B)が例示される。(B)を構成する単量体としては、前述の(b)のうち、好ましくは(b1)、(b2)、(b7)、(b8)、(b9)およびそれら2種以上の併用であり、さらに好ましくは(b1-1)、(b1-2)、(b2)およびそれら2種以上の併用であり、特に好ましくは(b1-1)およびそれら2種以上の併用である。

(b1-1) のうちの2種以上の併用の場合の好ましい組み合わせは、以下の①または②である。

①炭素数8～24、さらに好ましくは炭素数12～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種以上(b1-1-1)、および炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種以上(b1-1-2) [(b1-1-2)のうち特に好ましくは(メタ)アクリル酸メチルエステル(MMA)]との組み合わせであり、比率(b1-1-1)/(b1-1-2)は、好ましくは50/50～98/2重量比、さらに好ましくは65/35～90/10重量比である。

②炭素数8～24、さらに好ましくは炭素数12～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの2種以上のくみあわせ。

(B) の具体例としては、例えば、

(1)メタクリル酸ヘキサデシル8%/メタクリル酸テトラデシル36%/メタクリル酸ドデシル36%/メタクリル酸メチル20%からなる共重合体、

(2)メタクリル酸テトラデシル33%/メタクリル酸ドデシル50%/メタクリル酸メチル17%からなる共重合体、

(3)メタクリル酸オクタデシル20%/メタクリル酸ドデシル80%からなる共重合体、

などが挙げられる。

【0047】

(B) を使用する場合の(B)/(A)の重量比率は、好ましくは0～10、さらに好ましくは0.1～3である。

【0048】

本発明の潤滑油添加剤組成物は、他の任意成分、例えば清浄剤(スルフォネート系、サリシレート系、フェネート系、ナフテネート系などのCaやMg塩、炭酸カルシウム)を本発明の(A)に重量に基づいて0～20%好ましくは0.1～10%、分散剤(コハク酸イミド系;ビスタイプ、モノタイプ、ポレートタイプ、マンニツヒ縮合物系など)を0～20%、好ましくは0.2～10%、抗酸化剤(ジンク

ジチオフォスフェート、アミン系；ジフェニルアミン、ヒンダードフェノール系、チオリン酸亜鉛、トリアルキルフェノールなどを0～5%好ましくは0.1～3%、摩擦改質剤（長鎖脂肪酸系；オレイン酸、長鎖脂肪酸エステル；オレイン酸エステル、長鎖アミン系；オレイルアミンなど、長鎖アミド；オレアミドなど）を0～5%、好ましくは0.1～1%、摩擦摩耗調整剤（モリブデンジチオフォスフェート、モリブデンジチオカーバメイト、ジンクジアルキルジチオフォスフェートなど）を0～5%好ましくは0.1～3%、極圧剤（硫黄リン系、硫黄系、P系、クロル系など）を0～20%、好ましくは0.1～10%、消泡剤（シリコーン油、金属石けん、脂肪酸エステル、リン酸エステルなど）を2～1000ppm、好ましくは10～700ppm、抗乳化剤（4級アンモニウム塩、硫酸化油、リン酸エステルなど）を0～3%、好ましくは0～1%、腐食防止剤（ベンゾトリアゾール、1, 3, 4-チオジアゾリル-2, 5-ビスジアルキルジチオカルバメートなど）を0～3%、好ましくは0～2%含有してもよい。

【0049】

他の添加剤を含む場合、潤滑油添加剤組成物中の他の添加剤の合計の濃度は、好ましくは0～50%、さらに好ましくは0～30%、さらに好ましくは0～15%である。

【0050】

本発明の潤滑油組成物は、基油と潤滑油添加剤、または基油と潤滑油添加剤組成物からなるものであるが、潤滑油添加剤組成物中の（B）またはその他の添加剤は、潤滑油添加剤組成物として基油に配合してもよいが、それぞれを別にして基油に配合してもよい。その場合の配合の順序は特に限定されない。

【0051】

本発明の潤滑油組成物に用いることのできる基油としては特に限定はなく、例えば溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよびまたは水素化分解による粘度指数100～160の高粘度指数油、炭化水素系合成潤滑油（ポリ α -オレフィン系合成潤滑油など）、エステル系合成潤滑油、ナフテン油などが挙げられる。好ましくは、イソパラフィンを含有するおよびまたは水素化分解による高粘度指数油である。また、基油は好ましくは曇点（JIS K2269）が-5℃以下

、さらに好ましくは $-15^{\circ}\text{C}\sim-70^{\circ}\text{C}$ である。基油の曇点がこの範囲であるとワックスの析出量が少なく低温粘度が良好である。また、基油の動粘度は 100°C において好ましくは $1\sim 6\text{ mm}^2/\text{s}$ のものが良い。

本発明の潤滑油組成物中の潤滑油添加剤は、好ましくは潤滑油組成物の重量に基づいて $0.03\sim 30\%$ である。

【0052】

本発明の潤滑油添加剤は摩擦調整剤としてのみでなく、摩耗防止剤、分散剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤などとして用いることができ、そのうち好ましくは摩擦調整剤もしくは粘度指数向上剤としての使用であり、さらに好ましくは摩擦調整剤としての使用である。その使用範囲は、エンジン油（ガソリン用、ディーゼル用など）、変速機油〔ギア油（工業用、自動車用）、自動変速機油（オートマチックトランスミッション油、トロイダルCVT油、ベルトCVT油）〕、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油、トラクション油、グリースなどに幅広く好適に用いることができるが、好ましくは変速機油、さらに好ましくは自動変速機油、特に好ましくは、スリップ制御機構を有する自動変速機用のオートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油への使用であり、省燃費性に優れ、シャダー性にも悪影響を及ぼさず、快適性においても効果的である。

【0053】

【実施例】

以下に、実施例において試験例を説明するがこれに限定するものではない。なお、実施例および比較例中の部は重量部を表す。

【0054】

（GPCによる数平均分子量または重量平均分子量の測定法）

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A
カラム : TSK gel GMH6 2本
測定温度 : 40°C
試料溶液 : 0.5 質量%のTHF溶液
溶液注入量 : $200\mu\text{l}$
検出装置 : 屈折率検出器

標準 : ポリスチレン

【0055】

(摩擦係数の測定法)

JASO M348-95の方法で行い、摩擦係数として500サイクル目の μ_t 、変速ショックの低減性能として500サイクル目の μ_0/μ_d を測定した。

【0056】

実施例1

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート、および窒素吹き込み管を備えた反応容器に、重合溶剤としてイソプロピルアルコール2,500部を仕込み、別のガラス製ビーカーに、2-メタクリロイロキシエチルホスフェート〔前述の一般式(1)において、Qがメタクリロイル基、Rがエチレン基、nが1のもの〕(「ライトエステルP-1M」：共栄社化学株式会社製)300部、メタクリル酸テトラデシル3,000部、メタクリル酸ドデシル5,000部、メタクリル酸メチル1,700部、連鎖移動剤n-ラウリルメルカプタン100部、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)50部を仕込み、20℃で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに仕込む。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下75～85℃で4時間重合反応を行った。得られたポリマー溶液を120℃に加熱し、溶媒を減圧除去して重合体10,000部を得て、本発明の潤滑油添加剤(A1)とした。(A1)5,200部に鉱油4,800部を加えて120℃で均一に溶解して希釈し、本発明の潤滑油添加剤組成物(V1)とした。またさらに高粘度指数油〔「YUBASE3」(SK Corp. 製)〕880部に(V1)を220部添加することにより本発明の潤滑油組成物(F1)を得た。

【0057】

実施例2

単量体溶液を「ライトエステルP-1M」300部、メタクリル酸ヘキサデシル2,000部、メタクリル酸テトラデシル2,500部、メタクリル酸ドデシル3,600部、メタクリル酸メチル1,600部、連鎖移動剤n-ラウリルメ

ルカプタン10.0部、開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)50部とする以外は実施例1と同様にして、重合体10,000部を得て本発明の潤滑油添加剤(A2)とした。(A2)を実施例1と同様にして希釈し、本発明の潤滑油添加剤組成物(V2)とした。またさらに実施例1と同様にして本発明の潤滑油組成物(F2)を得た。

【0058】

実施例3

メタクリル酸テトラデシルに代えてメタクリル酸シクロヘキシルを用いる以外は実施例2と同様にして潤滑油添加剤(A3)を得た。(A3)を実施例2と同様に希釈して本発明の潤滑油添加剤組成物(V3)とした。また、(V3)を実施例2と同様にして本発明の潤滑油組成物(F3)を得た。

【0059】

比較例1

重合溶剤に高粘度指数油2,500部、単量体溶液をメタクリル酸メチル2,000部、メタクリル酸ヘキサデシル800部、メタクリル酸テトラデシル3,600部、メタクリル酸ドデシル3,600部、連鎖移動剤n-ラウリルメルカプタン100部、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)50部とする以外は実施例1と同様に重合を行い、重合終了後、高粘度指数油6,730部を加えて120℃で均一に溶解して希釈し、比較の潤滑油添加剤組成物(X1)とした。また、(X1)を実施例1と同様にして比較の潤滑油組成物(Y1)を得た。

【0060】

比較例2

比較例1の潤滑油組成物(Y1)995部に対し、オレイルアミンを5部添加することにより比較の潤滑油組成物(Y2)を得た。

【0061】

表1には、潤滑油組成物(F1)、(F1)、(F3)、(Y1)および(Y2)について摩擦係数の測定結果(μ_t および μ_o/μ_d)ならびに各潤滑油組成物に含まれる重合体のMwを示す。

【0062】

【表1】

		潤滑油 組成物	含まれる 重合体の Mw	μt	$\mu 0 / \mu d$
実 施 例	1	F 1	28,200	0.166	1.1
	2	F 2	28,100	0.158	1.1
	3	F 3	29,500	0.169	1.1
比 較 例	1	Y 1	28,500	0.186	1.3
	2	Y 2	28,500	0.117	1.0

【0063】

【発明の効果】

本発明の潤滑油添加剤は摩擦調整効果に優れており、変速ショックを軽減するだけでなく、動力伝達に不可欠な摩擦係数を低下させることがない。また、該潤滑油添加剤は粘度指数向上剤、摩耗防止剤、分散剤、酸化防止剤としても有効に作用することから駆動系潤滑油（マニュアルトランスミッション油、デファレンシャルギヤ油、オートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油など）、作動油（機械の作動油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油など）、エンジン油（ガソリン用、ディーゼル用等）、トラクション油、グリース等に好適に用いることができる。なかでも摩擦調整剤としての効果に優れる点から特に駆動系潤滑油への適応が好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 摩擦係数を低下させることなく、変速ショックを低減させる潤滑油添加剤およびそれを含む潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるリン酸エステル、一般式(2)で示されるホスホン酸、それらのエステルおよびそれらの塩からなる群から選ばれる1種以上の単量体(a)から誘導される単位を必須構成単位とするビニル重合体(A)からなる潤滑油添加剤、該添加剤を含む潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物である。

式中、Qは炭素数2～12のラジカル重合性アルケニル基または(メタ)アクリロイル基、Rは炭素数2～4のアルキレン基、nは0～50の整数であり、その平均値は0～20である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.